

TRANSLUCENT TOOTH-COATING COMPOSITION FOR TOOTH FOR FINISHING THEREOF AFTER ITS BLEACHING

Patent number: JP2002003327
Publication date: 2002-01-09
Inventor: KAWAHARA HARUYUKI; MAKITA TERUO; YASUDA NORIMOTO; KAWAHARA MASARU; NAKAI HIROMASA
Applicant: KANSAI RES INST
Classification:
- **international:** A61K6/083; C09D4/02; C09D5/00
- **european:**
Application number: JP20000184606 20000620
Priority number(s): JP20000184606 20000620

Abstract of JP2002003327

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a translucent tooth-coating composition for preventing or delaying polluted coloring of teeth by forming coat on the surfaces of teeth and smoothing teeth surfaces while developing whiteness similar to that of diffused reflection of light in a translucent tooth-coating composition for finishing applied after bleaching treatment of natural teeth in dental field.

SOLUTION: This translucent tooth-coating composition for teeth for finishing thereof after their bleaching consists mainly of 8-80 wt.% multifunctional acrylate monomer, 16-80 wt.% low boiling point solvent, 0.3-5 wt.% visible light polymerization initiator and 1-20 wt.% titanium dioxide and has 60-95% light transmittance of a cured film. A composition comprising tri or more poly- functional acrylate monomer, a low boiling point solvent which is an acrylate monomer having ≤ 120 deg.C boiling point, a camphor quinone as visible light polymerization initiator and titanium dioxide having 1 μ m size can especially be utilized as the coating composition. Phosphate-based adhesive monomer is preferably further added to the composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3327

(P2002-3327A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
A 6 1 K 6/083	5 0 0	A 6 1 K 6/083	5 0 0 4 C 0 8 9
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 J 0 3 8
5/00		5/00	Z

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-184606 (P2000-184606)

(22) 出願日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(71) 出願人 591167430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72) 発明者 川原 春幸

大阪府東大阪市東山町4番8号 財団法人
臨床器材研究所内

(72) 発明者 牧田 輝夫

京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会
社関西新技術研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稜 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】 歯科の分野において、天然歯牙の漂白処理後に適用する仕上用の半透明性歯牙被覆組成物に関して、歯牙表面に被覆を形成して、漂白歯表面の光乱反射の白さと類似の白さを発現しつつ、歯牙表面を平滑にして、歯牙の汚染着色を防止ないしは遅延させるための半透明性歯牙被覆組成物を提供するものである。

【解決手段】 8～80wt%の多官能アクリレートモノマーと、16～80wt%の低沸点溶剤と、0.3～5wt%の可視光重合開始剤と、1～20wt%の二酸化チタンとを主成分として歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物を構成し、かつ硬化被膜の光透過率が60～95%とする。特に、3官能以上のアクリレートモノマーと低沸点溶剤が沸点120℃以下のアクリレートモノマーと可視光重合開始剤のカンファキノンと1ミクロン以下の二酸化チタンとから成る組成物が利用できる。さらに、磷酸エステル系接着性モノマーを添加するのがよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 10～80wt%の多官能アクリレートモノマーと、20～80wt%の低沸点溶剤と、0.4～5wt%の可視光重合開始剤と、0.5～10wt%の白色無機微粉末とを含有する歯牙被膜組成物であって、且つ、当該組成物の硬化被膜の光透過率が60～95%であることを特徴とする歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被膜組成物。

【請求項2】 多官能アクリレートモノマーが3官能以上のアクリレートモノマーである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 低沸点溶剤が沸点120℃以下のアクリレートモノマーである請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 可視光重合開始剤がカンファキノンである請求項1ないし3いずれかに記載の組成物。

【請求項5】 上記組成物が、さらに、0.4～5wt%の重合促進剤を含む請求項1ないし4いずれかに記載の組成物。

【請求項6】 上記の白色無機微粉末の平均粒子径が1ミクロン以下である請求項1ないし5いずれかに記載の組成物。

【請求項7】 上記の白色無機微粉末が二酸化チタンである請求項1ないし5いずれかに記載の組成物。

【請求項8】 上記組成物が、さらに、0.4～5wt%の重合促進剤を含む請求項1ないし5いずれかに記載の組成物。

【請求項9】 上記の多官能アクリレートモノマーが、31～59wt%の4官能以上のアクリレートモノマーであり、上記の低沸点溶剤が、60～32wt%の沸点120℃以下のアクリレートモノマーであり、上記の可視光重合開始剤が、1～3wt%のカンファキノンであり、上記白色無機微粉末が、1～8wt%の一次粒子平均径が1ミクロン以下の二酸化チタン粉末であり、さらに、1～3wt%の重合促進剤を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項10】 上記組成物が、さらに、磷酸エステル系接着性モノマーを0.1～5wt%含有する請求項1ないし9いずれかに記載の組成物。

【請求項11】 上記組成物が、歯牙漂白後の変色防止材である請求項1ないし10のいずれかに記載の組成物。

【請求項12】 上記組成物が、知覚過敏防止材を兼ねる請求項1ないし10いずれかに記載の組成物。

【請求項13】 上記組成物が、歯牙う蝕防止材を兼ねる請求項1ないし10いずれかに記載の組成物。

【請求項14】 上記組成物が、歯牙ブランク防止材を兼ねる請求項1ないし10いずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、歯科医療の分野に

おいて主として天然歯牙の漂白処理後に適用する仕上用の半透明性歯牙被膜組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の歯科治療においては、歯牙列の審美性を改善しようとする要望が強く、特に若い女性が歯を白くしたいという希望から、歯牙の漂白治療が行なわれている。

【0003】 自然歯牙は、タバコ、コーヒー、茶渋などの嗜好品の有色物質の沈着や、色素生成菌の繁殖により変色または着色される。また、歯牙の変色は、口腔内での補綴金属材料のにより、或いは、有色金属塩の影響による外因性の変色がある。さらに、フッ素など化学物質あるいはテトラサイクリンのような薬剤による影響によっても、歯牙は変色することがある。さらに、内因性の歯牙変色があり、例えば、加齢や代謝異常や遺伝性によるもの、その他、歯の障害などにより変色する。そして、漂白治療の対象は、外因性変色はもとより内因性変色に対しても適応されている。

【0004】 これら変色歯の審美性改善の手段として、漂白治療は、従来から行なわれている。漂白は、過酸化水素や過酸化尿素など過酸化剤や還元剤やその他、酸やアルカリを使用した薬理作用が利用され、最近では、さらに漂白効果を促進するために、加熱や光照射を併用することもされている。

【0005】 従来技術として、人工歯牙に関してではあるが、レジン系人工歯牙の表面に滑沢性を付与するための光重合性の組成物は、公知である。例えば、特開昭63-183904号、特開昭63-183905号及び特開平3-265612号等には、多官能系アクリルモノマーと溶剤と光重合開始剤とから成る可視光硬化性組成物で、レジン系人工歯牙の表面や、歯冠部内へ充填されたレジンペースト上に塗布して可視光領域で硬化させ、滑沢性を与えることは開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の自然歯牙の漂白法においては、治療後しばらくすると徐々にタバコや茶渋などの有色物質や色素生成菌が歯表面に沈着して漂白前の色に戻ることが多かった。さらに、漂白したのために却って歯牙表面にブランクが付着し易くなるケースが多く認められていた。

【0007】 この原因は、過酸化水素その他の漂白剤のエナメル基質への作用により漂白後のエナメル質表面に、多数のミクロ孔その他、種々のミクロ欠陥が発現するためと見られる。漂白により歯牙表面に生じたミクロ欠陥は、一方では、光乱反射により歯を白く発現させる要素ともなっているが、同時に、口腔内の外来の汚染物質を沈着し易く、歯の着色を促す作用もしていると考えられる。

【0008】 しかも、漂白後の色の後戻りを少しでも軽減するために、施術者においては、漂白作業は、漂白歯

の仕上げ研磨に労力と時間を要し、他方、患者には、漂白直後の2日間はコーヒー、コーラ、カレーなどの着色性飲食物を控える必要があるなどの点で、患者にとっても大変煩わしいことなどの難点があった。

【0009】しかしながら、前記特開昭63-183904号等には、上記の歯牙漂白治療に関連した上記の問題点を解決しようとする試みについては全く示唆されていない。発明者らは、既に、特願2000-086336号において、歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆物を提案したが、透明性のある歯牙被覆組成物を歯牙漂白面に塗布一硬化させると、漂白により生じたミクロ欠陥部をレジン皮膜が被うので、漂白歯牙の変色防止等には極めて効果的ではあるけれども、ミクロ欠陥部に基づく光乱反射を減退させて、漂白により歯を白く発現する効果を低下させることになり、漂白治療直後の歯牙ホワイトニングという点ではなお不満が残る。

【0010】本発明は、上記の歯牙漂白治療に関連した上記の問題点を鑑み、漂白時に歯牙表面に発現するミクロ欠陥をも浸透充填しつつも、漂白面の(ミクロ欠陥による光乱反射にもとづく白さをも含む)色調と類似の色調を再現できるような被膜を歯牙の表面に形成し、しかも、歯牙表面を平滑にして、漂白後の歯牙の再汚染による変色を防止ないしは遅延させるための仕上用の半透明性歯牙被覆組成物を提供しようとするものである。本発明は、さらに、知覚過敏、歯質強化やブラークの付着防止にも有用な歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、10~80wt%の多官能アクリレートモノマーと、20~80wt%の低沸点溶剤と、0.4~5wt%の可視光重合開始剤とを含む歯牙漂白後仕上用の歯牙被覆組成物であるが、さらに、この組成物が、0.5~10wt%の白色無機微粉末を含有し、かつ硬化被膜の光透過率を60~95%として、白色半透明性にしたことを特徴とするものである。

【0012】このような半透明性は、専ら、白色無機微粉末によるものであり、この組成物の硬化皮膜は、白色無機微粉末に起因して5~40%までの反射率を示し、硬化皮膜の外観を白色にするので、この半透明性歯牙被覆組成物を塗布した歯牙表面は、歯牙固有の白さと白色顔料の反射光白さとを合成した白色色調が得られる。本発明は、この意味で、漂白仕上げ後に歯牙に適用されるホワイトニング剤を提供するものである。

【0013】本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、アクリレート系光硬化性組成物であって、漂白された歯牙表面に塗布することにより、歯牙に対する優れた浸透性を示し、漂白時に歯牙表面に発現するミクロ欠陥をも浸透充填しつつも、しかも歯牙表面に平滑な被膜を形成し、この被膜は、歯牙表面を長期間にわたり平滑性に保つ

とができる。

【0014】さらに、白色無機微粉末の配合により、皮膜を白色半透明にして、歯牙漂白面の生活歯の白さ(ミクロ欠陥による光乱反射にもとづく白さをも含む)を維持しながら、さらに、白色無機微粉末により白色を強調することができ、歯の白さをひきたたせることができる。

【0015】さらに、この平滑な被膜は、汚染に対して高い抵抗性を示すので、歯牙の汚染着色を防止することができる。これにより、歯牙表面のこの半透明な被膜を介して、漂白された歯牙のきれいな歯白色を長期にわたり維持することができる。

【0016】また、この被膜の高い汚染抵抗性は、上記のような歯牙漂白後の変色(後戻り変色)防止だけでなく、長期にわたりブラーク付着防止を発現させることができる。さらに、被膜は、汚染の防止と共に、知覚過敏を抑制することが可能で、しかも表面歯質を強化し、耐酸性を有するので、特に、う蝕防止に有効である。

【0017】

【発明の実施の形態】重合性モノマーとして、多官能アクリレートモノマーを使用するが、多官能アクリレートモノマーには、まず、2官能性アクリレートモノマーとして、ビスフェノールA-ジグリシジルメタクリレート(Bis-GMA)、トリエチレングリコールメタクリレート、ビスメタクロキシフェニルプロパン(Bis-MEPP)、ジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレンジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルアルコールジメタクリレート、トリクロロデカンジメタクリレート、グリセロールジメタクリレートなどが使用できる。

【0018】多官能アクリレートモノマーは、3官能性アクリレートモノマーとして、例えば、トリス(アクリロキシオキシ)シアヌレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレートなどのアクリレートモノマーが含まれる。

【0019】多官能アクリレートモノマーには、4官能性アクリレートモノマーとして、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチローメタンテトラアクリレートなどが利用可能である。

【0020】さらに多官能アクリレートモノマーは、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの5官能性アクリレートモノマーや、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの6官能性アクリレートモノマーも利用可能である。

【0021】本発明の歯牙表面に対する塗布材として、3官能性以上のアクリレートモノマーを利用するのが、組成物の3次元硬化を促進し堅固な被膜を形成し易いの

で、好ましい。

【0022】上記の多官能性アクリレートモノマーの含有量は、10～80wt%とするのが好ましいが、10wt%未満では、硬化被膜の耐久性が若干低く、80wt%を超えると、一般に粘濁となり均質な塗膜に形成するのが困難と成る。この含有量は、漂白歯面への塗布性と硬化被膜の耐久性のバランスの点で30～70wt%、特に、35～60wt%が、被膜形成が均質でかつその硬化被膜の強度が高い等の点で好ましい。

【0023】本発明の半透明性歯牙被覆組成物に使用する低沸点溶剤は、上記の多官能アクリレートモノマーに溶解して、漂白歯牙への塗布の際には、塗布されたこの組成物が歯牙表面への浸透を助ける浸透性付与剤としての機能を有するものであり、硬化の過程では、揮発して、重合体を残す。特に、低沸点溶剤は、この組成物の皮膜が硬化する時の発熱により蒸気として蒸発し、このために、蒸気の酸素遮断による被膜の硬化を促進する効果を有するものである。

【0024】このような溶剤は、沸点100℃以下のものとして、公知のものから選択でき、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチルが利用できる。この溶剤が特に沸点100℃以下とする理由は、この組成物が光照射により硬化する際この溶剤は発熱により殆んど蒸発させることができ、この溶剤が硬化被膜中に混在して被膜の強度低下に影響を及ぼすことがないからである。

【0025】低沸点溶剤は、さらに、120℃以下の低沸点のアクリレート系モノマーも適用でき、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートが使用可能である。溶剤に低沸点の重合性アクリレートモノマーを使用すると、可視光照射時に上記の多官能性アクリレートモノマーと反応して重合化するので、塗膜中に溶剤のまま残存することがなく、硬化した被膜の滑り性が特に優れている利点がある。沸点を120℃以下とする理由は、この組成物が硬化する時の発生蒸気量が多くなるため、酸素遮断効果の影響で硬化被膜の表面硬化性を促進するのに有利であるからである。

【0026】この低沸点溶剤の含有量は、20～80wt%が好ましい。その含有量が20wt%未満では、半透明性歯牙被覆組成物の歯牙表面のミクロ欠陥等への浸透性が悪くなるだけでなく、この組成物が硬化する時の発生蒸気量が少なく（酸素遮断効果が悪くなり）硬化被膜の表面硬化性に支障が出るためであり、80wt%を超えると、硬化性成分が少なく硬化被膜を形成し難くなるだけでなく、硬化被膜中に低沸点溶剤が残存し易くなり、硬化被膜強度に悪影響を及ぼすからである。特に、低沸点溶剤の含有量は、漂白歯牙表面への浸透性と硬化被膜の耐久性とのバランスの観点から35～65wt%が好ましい。

【0027】また、本発明に適用される可視光重合開始

剤は、光照射により歯牙表面に塗布した半透明性歯牙被覆組成物の塗膜を硬化させるために必須であるが、カンファキノン、フルオレノン、ベンジル、 α -アミノアセトフェノン、チオキサントンなどが例示できる。

【0028】可視光重合開始剤の存在下で、半透明性歯牙被覆組成物は、400～500 μ mの波長域の可視光線の照射により、酸素の存在下でも迅速に硬化し、硬化被膜を歯の表面に形成する。

【0029】特に、可視光重合開始剤としては、重合活性の点でカンファキノンが好ましい。即ち、カンファキノンが、特に優れる理由は、酸素存在下での重合抑制の影響を比較的受け難く、しかも、硬化深度が大きいので、深く浸透した部分の硬化をも促進するのに有利であるからである。

【0030】また、可視光重合開始剤の含有量は、0.4～5wt%の範囲が適しているが、3wt%を超えると、半透明性歯牙被覆組成物の硬化物が黄色味の強くなる傾向があるので、重合活性と硬化被膜の色調のバランスとに鑑み、その含有量は、1.0～3wt%が好ましい。

【0031】また、本発明の特徴は、上記の組成物に白色無機微粉末を添加して、歯牙表面への塗着により半透明皮膜を形成することにあるが、このような白色無機微粉末としては、二酸化チタン、二酸化チタン被覆マイカ、縮合リン酸アルミニウム、酸化ジルコニウム、ヒドロキシアパタイト、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素などが使用できる。特に、樹脂への添加量が少量で、硬化被膜に漂白歯表面の光乱反射による白さと類似の白さを付与できる点で、二酸化チタン、二酸化チタン被覆マイカ、酸化ジルコニウムが好ましい。その中でも白色顔料でもある二酸化チタンが特に好ましい。

【0032】白色系無機微粉末の粒子径としては、細かいほど好しく、1次粒子の平均粒子径としては10ミクロン以下が適している。10ミクロン以上の場合、漂白歯表面の光乱反射による白さをも含む色調と類似の色調を再現するために多量の配合を必要として液粘性が高くなるため、漂白後のミクロ欠陥部への浸透が悪くなったり、本半透明性歯牙被覆膜の表面滑沢性が低下し色素沈着等の悪影響があったりするので好ましくない。10ミクロン以下でも、特に1ミクロン以下の場合、本半透明性歯牙被覆組成液が漂白後のミクロ欠陥部内に浸透するのに適している。

【0033】白色無機微粉末の含有量は、0.5～10wt%が適しているが、10wt%以上の場合、本半透明性歯牙被覆組成液の液粘性が高くなり漂白後のミクロ欠陥部内に浸透し難くなる上、本半透明性歯牙被覆膜の均質性が悪くなったり、硬化被膜の光透過率が低過ぎて、従って反射率が高すぎて、チョーク様の不自然な色調になることが多い。他方、白色無機微粉末0.5wt

%以下の場合、半透明性歯牙被覆組成物が漂白後のミクロ欠陥部に浸透した時、硬化被膜の光透過率が高くなり過ぎて漂白歯表面の光乱反射低下による白さ不足を補完出来ず、漂白面の色調と類似の色調を再現するのが難しくなる。

【0034】本発明において、上記組成の組成物は、前記硬化被膜の光透過率が60～95%であるように設定される。ここに、硬化被膜の光透過率は、組成物をできるだけ薄くかつ均質に塗付して後に、光硬化させた膜を濁度計にて測定した全光線透過率を意味する。光透過率が60%未満であると、上記のように白色無機微粉末の反射光による不自然な色調になり好ましくない。95%を超えると、漂白歯表面の光乱反射にかかわる白さ補完が成し得ない。

【0035】白色無機微粉末の適性含有量は、漂白歯表面の色調と類似の色調を再現するための白色微粉末の種類や粒子径により、さらに、硬化後の皮膜の厚みにより違ってくるが、上記の光透過率の範囲に成るように設定される。特に、硬化後の皮膜の厚みは、40～100μm程度が好ましく、特に、50～80μmの範囲皮膜は、このような厚み範囲で、上記光透過率を得られるように、白色無機微粉末の配合を決めることができる。

【0036】本発明の組成物には、可視光重合開始剤と共に、重合促進剤を添加するのが好ましく、重合促進剤は、歯牙表面に塗布した半透明性歯牙被覆組成物の塗膜を迅速に光硬化させるために利用される。この重合促進剤としては、助触媒として作用するものから選ばれ、還元剤であるp-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン、ジメチルパラトルイジン、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、あるいはp-ジメチルアミノ安息香酸イソamil等が例示できる。この重合促進剤は、特に、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン等が好ましい。重合促進剤の含有量としては、0.4～5wt%の範囲が適しているが、3wt%を超えると黄色味が強くなり、0.4wt%未満の場合は重合活性能が低下する。

【0037】本発明に係る歯牙漂白後の仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、上記組成の多官能アクリレートモノマーと低沸点溶剤と可視光重合開始剤と重合促進剤と、白色無機微粉末とから成るが、この組成物の特に好ましい成分とその組成範囲を例示すると、35～60wt%の4官能性以上のアクリレートモノマーと、61～36wt%の沸点120℃以下のアクリレートモノマーと、1～3wt%のカンファキノンと、1～8%の1次粒子平均径が1ミクロン以下の二酸化チタンと、1～3wt%のp-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミンよりなる群より選ばれた重合促進剤とから成るもの

が挙げられる。この組成範囲が、歯牙漂白面の色調と類似の色調を再現し、かつ、ミクロ欠陥部への浸透性と硬化被膜の耐久性とを兼ね備えるのに、優れている。

【0038】本発明に係る歯牙漂白後の仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、上記組成の多官能アクリレートモノマーと低沸点溶剤と可視光重合開始剤と、好ましくは重合促進剤と、から成るが、さらに、上記光重合開始剤で重合可能な他のアクリレートモノマーを添加することもでき、これにより、歯牙表面皮膜の物理的、化学的性質を改善することができる。

【0039】さらに、本発明の組成物には、接着性モノマーとして、公知の磷酸エステルモノマーを利用することができる。接着性モノマーの少量添加は、歯牙との接着力を高め、硬化被膜の耐久性とを改善することができる。このような磷酸エステルモノマーには、ジフェニル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジメチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジエチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジブチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジブチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジオクチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、2-メタクリロキシエチルアシッドフォスフェート、フェニル(2-メタクリロキシエチル)アシッドフォスフェートなどを例示できる。

【0040】その磷酸エステルモノマー含有量は、歯牙被覆組成物中に、0.1～5wt%が好ましい。その含有量が、0.1wt%より少ないと、この接着性モノマーは、組成物被膜の歯牙への接着に寄与しないが、5wt%より多いと、硬化被膜の強度を低下させる恐れがある。その含有量は、接着性と被膜強さの兼ね合いから、0.2～2wt%がさらに好ましい。

【0041】本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、上記の配合の多官能アクリレートモノマー、低沸点溶剤、可視光重合開始剤、白色無機微粉末及び、所要の添加剤から調製されるが、低沸点溶剤が揮散や組成物のゲル化が起こらないように遮光性の気密容器内で混合して調製するのがよい。調製した組成物は、同様に、遮光性の気密容器内で貯蔵や輸送するのが好ましい。

【0042】本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、白色無機微粉末を含有している関係上、混合時には均質であるが、静置状態では白色系無機微粉末が沈降する傾向がある。従って、歯科医院等での使用時には、本材容器を良く振って均質な状態にして使用することが望ましい。

【0043】本発明の半透明性歯牙被覆組成物の適用に当たっては、対象となる歯牙の表面には、予め、漂白処理が行なわれ、歯牙は白色の色調にされる。漂白処理は、過酸化水素や過酸化尿素などの酸化剤のほか、例えば、還元剤や、酸溶液、アルカリ溶液など、従来の他の漂白剤も使用できる。

【0044】漂白後の歯牙は、本発明の半透明性歯牙被

覆組成物が塗液として塗布される。塗布方法は特に、問われないが、例えば、塗布作業には、小筆などでできるだけ薄くかつ均質に塗布するのが好ましい。

【0045】歯牙表面に塗布した組成物の塗膜には、可視光を照射して、被膜に硬化させる。この照射光源には、可視光領域で高出力の光照射器（例えば、クリエイティブ（株）製：品名「キューリングライトマッハ」、又は、デジタル・メディカル・ダイアグノスティックシステム社（DMD社）製：品名「アポロ95」が利用可能）を使用して、短時間で、特に数秒程度で、照射操作を終えることが可能である。この可視光照射器は、漂白作業に使用する光照射器と兼用することもできる。

【0046】塗布面は、歯牙の漂白処理後、本発明の半透明性歯牙被覆組成物の塗布に先立って、予め乾燥剤（揮発性用溶剤）を使用して歯表面の水分をできる限り少なくしておくのが、歯牙表面への接着性や被膜耐久性などの点で好ましい。また、歯牙の漂白後、本発明の歯牙被覆組成物塗布に先立って、漂白した歯牙表面をさらにエッチング処理（例えば、リン酸溶液によるエッチング）をしておくと、本歯牙被覆塗膜の歯表面への接着性をより強固にするために有効である。

【0047】このようにして、本発明の漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、漂白後の歯牙へ塗布されて、歯牙表面組織へ浸透して、漂白により生じたマイクロ欠陥を埋めて表面を滑らかに被覆すると共にマイクロ欠陥に浸透充填した塗液硬化物をマイクロアンカーとし強固に根付かせ、表面において硬化被膜の歯牙への密着性を高めているので、塗布後長期に及ぶ被膜耐久性を備えている。しかも漂白後の光乱反射にもとづく白さと類似の白さを付与しているので、漂白直後の白さを減退させることなく、漂白後の変色（後戻り変色）防止が長期にわたり有効に防止できる。さらに加えて、この被膜は、歯牙表面のエナメル質など歯質を補強することになり、う蝕に対する抵抗性を有効に発現し、さらに、ブランク付着をも防止するのに有効である。

【0048】本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、天然歯に対して漂白後の仕上用・後戻り変色防止用としての

みならず、う蝕予防用の塗布材としても有効であり、ブランク付着防止剤としても利用できる。さらに、本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、歯牙表面上の塗膜が、外部刺激に対する遮断効果を有するので、知覚過敏防止用の塗布材としても利用できる。

【0049】さらに、う蝕などにより抜髄して生活歯牙固有の光沢を失った天然歯に対しても、表面塗布することにより、光沢及び白色度付与を兼ねた補強材などとして活用でき、審美歯科材料あるいは歯牙ホワイトニング用材料として大変有用である。

【0050】

【実施例1】下記表1に示す組成で、完全密閉型の褐色瓶中でよく攪拌しながら半透明性歯牙被覆組成物を配合調製した。ポリエチレンフィルム上に上記組成物を小筆にて出来るだけ薄くしかも均質に塗付し直径約2cmの円形状とした。その塗付面に歯科用可視光線照射器（DMD社製造：型式アポロ95）を使用して、塗布面の約3mm上方から3秒間光照射する操作を3回繰り返して、硬化させた。

【0051】ポリエチレンフィルム上の硬化膜を、濁度計（ヘーズメーター）（日本電色工業（株）製造：型式1001DP）により全光線透過率を測定し、ポリエチレンフィルムの中の全光線透過率で除したものを硬化膜の光透過率とした。

【0052】次に、抜歯した歯牙表面を十分に水洗後、35%過酸化水素水に5時間浸漬して漂白し、さらに十分に水洗した後アセトンで歯牙表面を脱水した。その歯牙表面上記の各組成物を小筆にて薄く塗布し、歯科用可視光線照射器（DMD社製造：型式アポロ95）を使用して、塗布面の約3mm上方から3秒間光照射する操作を3回繰り返した。塗付材の歯面への塗付性、可視光線照射後の被膜の均質状況、硬化被膜の表面硬化性、平滑性及び表面色調等を肉眼と触感で観察した。これらの結果を表1と表2に示した。

【0053】

【表1】

サンプル No	多官能性アクリレート		低沸点溶剤		可視光重合開始剤		白色無機微粉末			硬化被膜 の光透過 率 (%)
	種類	重量 部	種類	重量 部	種類	重量部	種類	粒子径 (μ)	重量 部	
1	トリメチロールプロパントリメタクリレート	60	メチルメタクリレート	40	カンファキノン	2.0	二酸化チタン	0.02	1.5	93
2	テトラメチロールメタントリアクレート	70	エチルメタクリレート	30	カンファキノン	1.5	二酸化チタン	4	5.0	81
3	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート + トリエチレングリコールジメタクリレート	40 20	エチルアルコール	40	カンファキノン	2.5	二酸化チタン被覆雲母	4	5.0	85
4	ジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン + ネオペンチルグリコールジメタクリレート	40 10	メチルメタクリレート	50	カンファキノン	1.7	酸化ジルコニウム	4	7.0	87
5	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	40	メチルメタクリレート	60	フルオレノン	2.0	酸化マグネシウム	4	9.5	85
比較例1	—	—	メチルメタクリレート	100	カンファキノン	3.0	二酸化チタン	0.02	20	90
比較例2	— (ヒドロキシエチルメタクリレート)	(60)	メチルメタクリレート	40	カンファキノン	1.8	二酸化チタン	0.02	8.0	86
比較例3	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	90	エチルアルコール	10	カンファキノン	2.8	二酸化チタン	0.02	4.0	76
比較例4	トリメチロールプロパントリメタクリレート	50	エチルメタクリレート	50	フルオレノン	0.8	二酸化チタン	0.02 2	2.0	90
比較例5	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	60	メチルメタクリレート	50	カンファキノン	1.5	ヒドロキシアパタイト	4	2.5	70
比較例6	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	40	メチルメタクリレート	60	カンファキノン	1.3	二酸化チタン	0.02 2	0.1	99

注：各条件とも硬化促進剤としてp-ジメチルアミノ安息香酸エチルを2重量部配合

【0054】

＊ ＊【表2】

サンプル No	歯牙表面への適用試験				
	塗付性	表面硬化性	均質性	平滑性	漂白面色調との類似性
1	特に良好	良好	特に良好	特に良好	類似
2	良好	良好	良好	良好	類似
3	良好	良好	良好	良好	類似
4	良好	良好	良好	良好	類似
5	良好	良好	良好	良好	類似
比較例1	被膜形成なし				
比較例2	良好	やや不良	不均質	不良	類似
比較例3	不良	不良	不均質	不良	類似
比較例4	良好	やや不良	不均質	不良	類似
比較例5	やや不良	良好	不均質	不良	類似
比較例6	良好	良好	特に均質	良好	やや白さ欠如

【0055】表1と表2により、サンプル1～5は、8～80wt%の多官能系アクリレートモノマーと、16～80wt%の低沸点溶剤と、0.4～5wt%の可視光重合開始剤と、0.5～10wt%の白色微粉末を主成分として構成した半透明性歯牙被覆組成物であるが、それぞれ硬化被膜の光透過率が60～95%の適正範囲内にあり、また、歯牙表面に塗付する場合、塗付性が良く、表面まで十分に硬化した堅固な均質被膜で、しかも、漂白直後の色調が再現されていることが判る。

【0056】表1のサンプル2～5において、白色無機微粉末の粒子径が4ミクロン程度の場合、漂白面の光乱反射類似の白さを発現させるための最低配合量は二酸化チタンが最も少なくても済み、また、本発明の範囲内のサンプル1の通り、同じ二酸化チタンでも粒子径が1ミクロン以下の場合には特に配合量が少なくても硬化被膜の透過率が適正域に入り、塗付材の紙面への塗付性や硬化被膜の均質性等で有利であることが判る。

【0057】一方、多官能アクリレートを含まず、低沸点アクリレートと可視光重合触媒との配合（比較例1）では被膜形成ができなかった。単官能アクリレートと該

モノマーの低沸点溶剤と可視光重合開始剤との配合（比較例2）でも本目的に適った堅固な被膜の形成能は得られないことが判る。

【0058】また、多官能アクリレートモノマーと可視光重合開始剤とに、20wt%未満の低沸点溶剤量を配合した組み合わせの例（比較例3）も、歯面への浸透性が不十分であり、且つ、硬化した被膜が不均質で、さらに、表面硬化性も不十分であることが判る。他方、比較例4に示す如く、可視光重合開始剤が0.4wt%未満の量で、被膜形成が不十分であることが判る。

【0059】また、ヒドロキシアパタイト含有量が10wt%を超える例（比較例5）では、硬化被膜の光透過率は適正範囲に入っているものの、塗付性が低下するため硬化膜の均質性が悪くなるだけでなく、均質性や平滑性も低下する。一方、二酸化チタンが0.1wt%しか含まない例（比較例6）では、硬化被膜の光透過率が99%と高く、漂白後のミクロ欠陥部に透明性レジンが浸透した際、それまで観察されていたミクロ欠陥部の光乱反射に係わる白さが明らかに減退していることが判る。

【0060】〔実施例2〕実施例1の要領により調製した本発明の半透明性歯牙被覆組成物と、比較例組成物を塗布した各歯牙につき、その被膜形成した測定該部の5ヶ所を分光度計（ミノルタ製：分光度計CM-2022）にて測色し、その平均値 L_0 、 a_0 、 b_0 を測定し、次いで、色素ローズベンガルの0.2%水溶液中に37℃で浸漬し保持した。

【0061】そして、一定時間後に前記と同要領にて各々の歯牙表面の測色を行いその平均 L 、 a 、 b を測定し、染色液浸漬前の平均 L_0 、 a_0 、 b_0 との差 ΔE は、次式で求めて、5以上の変色が発現するまでの期間を測*

* 定した。

$$\Delta E = \left[(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2 \right]^{1/2}$$

【0062】さらに、別途、抜歯した歯牙表面を、実施例1と同要領で35%過酸化水素で5時間漂白し、水洗と乾燥後に、漂白面を研磨用ポイントで表面研磨し、さらに、48時間水中保管した歯牙のサンプル（未塗布）を準備し、比較例5として同様の実験に供した。試験結果を表2にまとめた。

【0063】

【表3】

サンプル No	塗布後、色素液浸漬試験前 の歯面の表面状況	色素液浸漬試験開始後 ΔE が5以上になるまでに要する期間	
		色素液温度 37℃	色素液温度 60℃
1-1	平滑で光沢あり	2ヶ月以上	1ヶ月以上
1-2	平滑で光沢あり	2ヶ月以上	25日
1-3	平滑で光沢あり	2ヶ月以上	20日
1-4	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	20日
1-5	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	20日
比較例1	殆ど薄膜化せず	2日	2時間
比較例2	光沢のないベントした面	4日	1日
比較例3	不均質でやや凹凸あり	5日	1日
比較例4	光沢のない面	5日	2日
比較例5	不均質でやや凹凸あり	10日	3日
比較例7 (未塗布)	未塗付（漂白面）	2日	3時間

【0064】表3においては、従来法の未塗布の比較例7が、歯牙の漂白後の表面研磨操作に労力を費やして、しかも、37℃色素液中に浸漬するまでに48時間を保持したにもかかわらず、浸漬して2日後には ΔE が5以上に変色したことが認められる。

【0065】これに対して、表3から、本発明のサンプル1～5を使用した歯牙は、歯牙の漂白後、その表面研磨操作を行うことなく、本発明の半透明性歯牙被覆組成物を塗布した直後から上記の色素液中に37℃で浸漬保持し、しかも、その後2ヵ月間の浸漬期間を経過したが、それにもかかわらず、 ΔE が5以下であり、表面が変色するのが殆ど認められなかった。このことは、本発明の半透明性歯牙被覆組成物が歯牙漂白面のミクロ欠陥部に良く浸透し、長期間留まっていることを裏付ける。他方、本発明範囲外の組成物（比較例1～5）を塗布した歯牙は、比較的短期間で ΔE が5以上となり変色が進行した。

【0066】〔実施例3〕浸漬する染料液の保管温度条件を50℃とすることを除いて、実施例2と同要領にて試験を行った。その結果についても表2の通り、全体の傾向としては実施例2の結果と同様である。さらに、本

発明の範囲内のサンプル1～5を塗布した歯牙は、本発明の多官能アクリレートモノマーとしては3官能以上の多官能アクリレートモノマーを適用し、低沸点溶剤としては沸点が120℃以下のアクリレートモノマーを使用し、白色微粉末として1ミクロン以下の二酸化チタン微粉末を使用し、さらに、本発明の可視光重合触媒としてはカンファキノンを用いたときに（本発明のサンプル1）、漂白面色調と類似の色調を再現しかつ漂白後の歯牙の変色防止するのに一層効果的であることが判る。

【0067】〔実施例4〕実施例1のサンプル3の組成物100重量部に、フェニル（2-メタクリロキシエチル）アシッドフォスフェートを2重量部を添加して、その組成物をサンプル6とし、このサンプル6は、実施例1の方法と同じ要領で、漂白歯に塗布し、実施例3に記載されたと同要領で、50℃の0.2%ローズベンガル水溶液に浸漬し、変色状況を実施例2記載の方法にて測定した。その結果は表4の通りで、磷酸エステル系接着ポリマーによる硬化被膜の歯質への接着増進効果が判る。

【0068】

【表4】

サ ム プ ル No	主成分	添加した磷酸エステル系接着性単量体		色素液浸漬試験開始 後ΔEが5以上にな るまでに要する期間 (色素液温度50℃)
		種 類	添加量 (重量部)	
6	サンプル3 と同じ	フェニル(2-メタクリロキシ エチル) アシッドホスフェート	2	1ヶ月以上

【0069】表3より、上記の磷酸エステルモノマーを添加したサンプル6は、その基剤としてのサンプル3(表2)に比して変色防止効果が高いことが認められる。

【0070】[実施例5] 抜歯された歯牙のなかで抜髄のため既に光沢を失いしかも白さが減退し幾分黄色っぽい天然歯牙を十分に水洗した後、その歯牙表面に30%磷酸水溶液塗付による磷酸エッチングを30秒施し、水洗後アセトンで歯面の水分を脱水し、実施例1のサンプル1を小筆にて薄く塗布した。次に歯科用可視光線照射器(実施例1と同様:アポロ95)を使用し、それぞれの塗布面の約5mm上方から3秒間の光照射を3回繰り返した。その後その歯牙表面を観察すると健全歯同様の白さと光沢を有する面が発現した。その歯牙を37℃水中に浸漬前し、1ヶ月後にその表面を観察したが、歯牙表面の白さと光沢は十分に維持されていた。

【0071】

【発明の効果】本発明の歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、所定組成の多官能アクリレートモノマーと、低沸点溶剤と、可視光重合開始剤と、白色系無機粉末を主成分として含有するので、漂白歯牙に塗布し十

* 分に浸透させた後可視光照射をするだけで、下記特性を有する被膜を硬化させ、定着することができる。

【0072】本発明の歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、歯牙上に形成した表面被膜が、漂白歯牙への浸透性を有し、漂白歯表面の光乱反射にもとづく白さと類似の白さを発現しつつ、歯牙表面を平滑にして、汚染を防止しないしは遅延させて、漂白後の色戻りを防止することができる。

【0073】本発明の半透明性歯牙漂白後仕上用の歯牙被覆組成物は、光照射による硬化被膜の形成後は歯牙表面を長期間にわたり平滑に保つことにより、仕上げ研磨を省略し得て、仕上げ後に患者が食べ物について特別な注意を払う必要もなく、しかも長期間にわたり漂白歯牙の変色(後戻り変色)防止することができる。

【0074】本発明は、さらに、歯質強化、知覚過敏防止やブラークの付着防止にも有用な歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物を提供することができる。

【0075】本発明は、歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物の他、歯牙ホワイトニング材、歯牙う蝕防止材、知覚過敏防止材やブラーク付着防止材をも兼ねることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 安田 徳元
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会社
社関西新技術研究所内

(72)発明者 川原 大
大阪府東大阪市東山町4番8号 財団法人
臨床器材研究所内

(72)発明者 中井 宏昌
大阪府東大阪市東山町4番8号 財団法人
臨床器材研究所内

Fターム(参考) 4C089 AA20 BA06 BC02 BD08 BD09
CA03 CA10
4J038 FA121 FA141 FA161 FA171
HA186 HA216 HA286 HA416
HA446 HA546 HA556 JA03
JA19 JA33 JA34 JA56 JB06
JC18 KA03 KA04 KA06 KA08
KA12 KA15 KA20 NA01 NA02
NA17 PA17 PB01 PC11